

**DE10155976**

**Patent number:** DE10155976  
**Publication date:** 2003-05-22  
**Inventor:** DRONIOU PATRICK (FR)  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C23C22/12; C23C22/73; C23C22/77; C23C22/05;  
C23C22/73; (IPC1-7): C23C22/77; C23C22/12  
- **europaean:** C23C22/12; C23C22/73; C23C22/77  
**Application number:** DE20011055976 20011114  
**Priority number(s):** DE20011055976 20011114

**Also published as:**



WO03042426 (A3)

WO03042426 (A2)

**Report a data error here**

**Abstract of DE10155976**

The invention relates to a method for phosphating metallic surfaces. According to the inventive method, a) a correlation between the result of the phosphation, the accelerator content and at least one other characteristic parameter for the phosphation process is determined or pre-defined, b) the accelerator content is determined, c) the at least one other characteristic parameter for the phosphation process is detected or determined, d) a nominal value for the accelerator content is calculated on the basis of the correlation which is determined or pre-defined in step a) and on the basis of the at least one other characteristic parameter for the phosphation process, said nominal value leading to a desired, previously fixed phosphation result, and e) in the event of the nominal value for the accelerator content, calculated in step d), being higher than the value determined in step b), a quantity of accelerator is added to the phosphating bath, by activation of a dosing device, such that the nominal value of the accelerator calculated in step d) is reached.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 55 976 A 1**

51 Int. Cl. 7:  
**C 23 C 22/77**  
C 23 C 22/12

21 Aktenzeichen: 101 55 976.3  
22 Anmeldetag: 14. 11. 2001  
43 Offenlegungstag: 22. 5. 2003

DE 101 55 976 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Droniou, Patrick, Dr., Tilly, FR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Steuerung der Beschleunigerkonzentration in Phosphatierbäder

57 Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, wobei man a) eine Korrelation zwischen dem Ergebnis der Phosphatierung, dem Gerät des Beschleunigers und mindestens einem weiteren für den Phosphatierprozess charakteristischen Parameter ermittelt und vorgibt, b) den Gehalt an Beschleuniger bestimmt, c) den mindestens einen weiteren für den Phosphatierprozess charakteristischen Parameter erfasst oder bestimmt, d) aus der im Teilschritt a) ermittelten oder vorgegebenen Korrelation und anhand des im Teilschritt c) erfassten oder bestimmten mindestens einen weiteren für den Phosphatierprozess charakteristischen Parameter einen Sollwert für den Gehalt des Beschleunigers errechnet, der zu einem zuvor festgelegten erwünschten Phosphatierergebnis führt, und e) für den Fall, dass der im Teilschritt d) errechnete Sollwert für den Gehalt an Beschleuniger größer ist als der im Teilschritt b) bestimmte Wert durch Aktivieren einer Dosiereinrichtung eine solche Menge an Beschleuniger in das Phosphatierbad zugibt, dass der im Teilschritt d) errechnete Sollwert des Beschleunigers eingestellt wird.

DE 101 55 976 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung der Beschleunigerkonzentration bei der Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink- und Phosphationen sowie mindestens einen Beschleuniger enthalten.

[0002] Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Haftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierverfahren sind seit langem im Stand der Technik bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 2 g/l, aufweisen.

[0003] Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen als Zink in den Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

[0004] DE-A-40 13 483 macht Phosphatierverfahren bekannt, mit denen ähnlich gute Korrosionsschutzeigenschaften wie mit den Triktion-Verfahren erzielt werden können.

[0005] Diese Verfahren verzichten auf Nickel und verwenden statt dessen Kupfer in niedrigen Konzentrationen, 0,001 bis 0,03 g/l.

[0006] Zur Oxidation des bei der Beizreaktion von Stahloberflächen gebildeten zweiwertigen Eisens in die dreiwertige Stufe dienen Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel. Als solche werden Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxy-Verbindungen sowie organische Nitroverbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat, angegeben. Die deutsche Patentanmeldung DE 42 10 513 modifiziert diesen Prozeß dadurch, daß als modifizierendes Agens für die Morphologie der gebildeten Phosphatkristalle Hydroxylamin, dessen Salze oder Komplexe in einer Menge von 0,5 bis 5 g/l, Hydroxylamin zugegeben werden.

[0007] Die EP-B-414 296 offenbart ein Verfahren zur Phosphatierung von Eisen- und Stahloberflächen gemäß der Niedrigzink-Technologie mit einer Phosphatierlösung, der man Wasserstoffperoxid oder Alkaliperborat in einer solchen Menge zugibt, daß die maximale Peroxidkonzentration 17 mg/l beträgt. Dabei kann die Zugabe von Wasserstoffperoxid und/oder Alkaliperborat nach Maßgabe des mit einer Redox-Elektrode bestimmten elektrochemischen Potentials gesteuert werden.

[0008] Die nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung DE-A-101 18 552 betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und/oder aus Aluminium-Legierungen, bei dem man die Metalloberflächen durch Spritzen oder Tauchen für eine Zeit zwischen 3 Sekunden und 8 Minuten mit einer zinkhaltigen Phosphatierlösung in Berührung bringt, die 0,2 bis 3 g/l Zinkionen und 3 bis 50 g/l, Phosphationen, wobei das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen mindestens 3,7 beträgt, sowie einen oder mehrere Beschleuniger ausgewählt aus

0,3 bis 4 g/l, Chlorationen,  
0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,  
0,05 bis 2 g/l, m-Nitrobenzolsulfonationen,  
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,  
0,05 bis 2 g/l, p-Nitrophenol,  
0,005 bis 0,15 g/l, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
0,1 bis 10 g/l, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
0,1 bis 10 g/l, eines reduzierenden Zuckers  
0,05 bis 4 g/l, eines organischen N-Oxids, vorzugsweise N-Methymorpholin,  
0,5 bis 5 g/l, einer organischen Nitroverbindung

ausgewählt aus Nitroguanidin; Nitroarginin und Methyl-, Ethyl- oder Propylestern hiervon und aus Nitrofurfurylidendiacetat enthält, wobei man die Konzentration des Beschleunigers unter Verwendung eines biochemischen Wasserstoffperoxidsensors bestimmt, der ein elektrisches Signal liefert, aus dessen Höhe die Konzentration des Beschleunigers abgeleitet werden kann.

[0009] Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit Phosphatierbädern gemäß der vorstehenden Zusammensetzung sind im Stand der Technik bekannt. Dabei stellt sich stets die Aufgabe, den Beschleunigergehalt, der sich ohne Kontrollmaßnahmen während des Phosphatiervorgangs verringert, zu bestimmen und in der Nähe eines vorzuziehenden Sollwerts zu halten.

[0010] Die EP-A-196 259 beschreibt ein Verfahren, die Zusammensetzung einer chemischen Behandlungslösung zur Behandlung eines Substrats so anzupassen, daß optimale Behandlungsergebnisse erzielt werden. Hierzu stellt man eine Korrelation her zwischen der Zusammensetzung der Behandlungslösung und den Behandlungsergebnissen. Dies kann beispielsweise in Form einer mathematischen Reihenentwicklung erfolgen. Hierzu verändert man die Zusammensetzung der Prozeßlösung systematisch und erfaßt, wie sich diese Änderung auf das Behandlungsergebnis auswirkt. Aus diesen Experimenten lassen sich die Koeffizienten der Reihenentwicklung herleiten. Man erkennt auf diese Weise, welche Parameterveränderung das Behandlungsergebnis auf welche Weise beeinflußt. Mit Hilfe dieser Erkenntnis läßt sich die Zusammensetzung der Behandlungslösung, beispielsweise einer Phosphatierlösung, so einstellen, daß ein erwünschtes Behandlungsergebnis erzielt wird.

[0011] Ein alternativer Ansatz zur Optimierung und Kontrolle der Zusammensetzung einer chemischen Behandlungs-

lösung ist in der WO 00/36183 beschrieben. Nach dem dort vorgeschlagenen Verfahren zeichnet man einen oder mehrere Parameter, die eine chemische oder physikalische Behandlung eines Substrats charakterisieren, kontinuierlich oder in regelmäßigen Abständen auf und hält gleichzeitig das Resultat der Behandlung des Substrats fest. Dies kann manuell, halb-automatisch oder auch vollautomatisch geschehen. Als Ergebnis erhält man wiederum eine Korrelation zwischen Behandlungsparameter und Behandlungsergebnis und kann aus dem erlernten Zusammenhang bei Abweichungen des Ergebnisses von einem erwünschten Sollwert diejenigen Parameter korrigieren, die für die Abweichung verantwortlich sind. Auf diese Weise läßt sich ein Expertensystem erhalten, das vollautomatisch Abweichungen eines Behandlungsergebnisses von vorgegebenen Sollwerten erkennen und die erforderlichen Korrekturmaßnahmen treffen kann.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, den Beschleunigergehalt einer Phosphatierlösung so einzustellen, daß auch dann das erwünschte Phosphatierungsergebnis erhalten wird, wenn sich außer dem Beschleunigergehalt ein weiterer Parameter oder mehrere weitere Parameter verändern, die das Phosphatierungsergebnis ebenfalls beeinflussen. Im Gegensatz zum bisherigen Stand der Technik soll also nicht ein vorzugebender Sollwert für den Beschleunigergehalt eingestellt werden, sondern der Sollwert soll während des Verfahrens an sich verändernde Bedingungen angepaßt werden.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus einem Material oder mehreren Materialien ausgewählt aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl oder von Aluminium oder Magnesium oder jeweils deren Legierungen, die zu mindestens 50 Atom-% aus Aluminium oder Magnesium bestehen, wobei man zum Abscheiden einer Phosphatschicht die Metalloberflächen mit einer sauren wässrigen Phosphatierlösung in Kontakt bringt, die 0,3 bis 10 g/l, Zinkionen, 5 bis 100 g/l, Phosphationen, berechnet als PO<sub>4</sub>, sowie einen oder mehrere Beschleuniger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Korrelation zwischen dem Ergebnis der Phosphatierung, dem Gehalt des Beschleunigers oder, bei Anwesenheit mehrere Beschleuniger, eines ausgewählten Beschleunigers, und mindestens einem weiteren für den Phosphatierungsprozeß charakteristischen Parameter ermittelt oder vorgibt,

b) manuell oder programmgesteuert den Gehalt an (ausgewähltem) Beschleuniger bestimmt,

c) manuell oder programmgesteuert den mindestens einen weiteren für den Phosphatierungsprozeß charakteristischen Parameters erfasst oder bestimmt,

d) aus der im Teilschritt a) ermittelten oder vorgegebenen Korrelation und anhand des im Teilschritt c) erfassten oder bestimmten mindestens einen weiteren für den Phosphatierungsprozeß charakteristischen Parameters einen Sollwert für den Gehalt des (ausgewählten) Beschleunigers errechnet, der zu einem zuvor festgelegten erwünschten Phosphatierungsergebnis führt, und

e) für den Fall, daß der im Teilschritt d) errechnete Sollwert für den Gehalt an (ausgewähltem) Beschleuniger größer ist als der im Teilschritt b) bestimmte Wert durch Aktivieren einer Dosiereinrichtung eine solche Menge an (ausgewähltem) Beschleuniger in das Phosphatierbad zugibt, daß der im Teilschritt d) errechnete Sollwert des (ausgewählten) Beschleunigers eingestellt wird.

[0014] Vorzugsweise weist die Phosphatierlösung folgende weitere Parameter auf, die für den Phosphatierungsprozeß charakteristisch sind: einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 3,8, einen Gehalt an freier Säure im Bereich von 0 bis 2,5 Punkten und einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 15 bis 30 Punkten.

[0015] Die Konzentrationsangaben für Zn und Phosphat umspannen den Bereich der Niedrigzinkphosphatierung, die man üblicherweise als Grundlage für eine nachfolgende Lackierung ausführt, als auch den Bereich der Normal- oder Hochzinkphosphatierung, die man üblicherweise zum Erzeugen einer Gleitschicht für Kaltumformung einsetzt. Für die Niedrigzinkphosphatierung wählt man die Zinkgehalte vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 3 g/l, insbesondere bis 2,5 g/l, und die Phosphatgehalte im Bereich von 3 bis 30 g/l. Dabei ist es weiterhin bevorzugt, daß das Massenverhältnis zwischen Zinkionen und Phosphationen im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 20 liegt. Bei der Normal- oder Hochzinkphosphatierung wählt man vorzugsweise Zinkgehalte im Bereich von 3 bis 10 g/l, und Phosphatgehalte oberhalb von 20 g/l, insbesondere oberhalb von 30 g/l.

[0016] Dabei werden die Teilschritte b) bis e) während des Verfahrensablaufs nach den weiter unten erläuterten Kriterien immer wieder durchlaufen. Hingegen genügt es, den Verfahrensschritt a) einmal zu Beginn des Verfahrensablaufs durchzuführen. Sollte die erforderliche Korrelation bereits bekannt sein, genügt es, diese zu Beginn des Verfahrens vorzugeben. Dabei heißt "vorgeben", daß man beispielsweise die bekannte Korrelation in einer Dokumentation niederlegt, auf die im weiteren Verfahrensablauf zurückgegriffen wird. Diese Dokumentation kann sich an einen Menschen richten, der das erfindungsgemäße Verfahren durchführt. Jedoch ist es vorzuziehen, daß das erfindungsgemäße Verfahren möglichst vollautomatisch computergesteuert abläuft. Hierzu wird die bekannte Korrelation so in einer EDV-Anlage hinterlegt, daß der Steuerrechner zur Durchführung des Verfahrens hierauf zurückgreifen kann. Sollte die erforderliche Korrelation zu Beginn des Verfahrens nicht bereits bekannt sein, muß sie durch Laborexperimente oder in technischem Maßstab erst ermittelt werden. Für die Ermittlung im technischen Maßstab ist beispielsweise das in der WO 00/36183 beschriebene Verfahren geeignet.

[0017] In Laborversuchen oder im technischen Maßstab kann die Korrelation auf eine Weise ermittelt und dargestellt werden, wie aus der EP-A-196 259 hervorgeht. Eine derartige Korrelation kann im einfachsten Fall durch die Gleichung (I) ausgedrückt werden,

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 \quad (1)$$

in der Y ein Ergebnis der Phosphatierung darstellt, beispielsweise die flächenbezogene Masse der Phosphatschicht, der Anteil einer ausgewählten Komponente in der Phosphatschicht oder eine der weiter unten aufgezählten Größen. X<sub>1</sub> ist die Beschleunigerkonzentration, X<sub>2</sub> der Wert eines weiteren Parameters, der zusammen mit der Beschleunigerkonzentration das Phosphatierungsergebnis Y beeinflusst. b<sub>0</sub>, b<sub>1</sub> und b<sub>2</sub> sind die Koeffizienten der Reihenentwicklung, die bestimmen, auf welche Weise X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> das Ergebnis Y beeinflussen. Man führt nun eine Mehrzahl von Experimenten durch, in de-

nen  $X_1$  und  $X_2$  systematisch variiert werden, und bestimmt jeweils das Phosphatierergebnis  $Y$ . Durch mathematische Ausgleichsverfahren, vorzugsweise nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, lassen sich hieraus die Zahlenwerte der Koeffizienten  $b_0$ ,  $b_1$  und  $b_2$  ermitteln. Sofern nicht nur ein weiterer Parameter  $X_2$  neben der Beschleunigerkonzentration  $X_1$  berücksichtigt werden soll, sondern noch weitere Parameter  $X_n$ , ist die Reihe entsprechend zu ergänzen.

- 5 [0018] Die Genauigkeit der Korrelation läßt sich erhöhen, wenn man in die Reihenentwicklung auch gemischte Terme aufnimmt. Gleichung (1) wird dann zur Gleichung (2) erweitert.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 \quad (2)$$

- 10 [0019] Bei Berücksichtigung weiterer Parameter  $X_n$  ist die Reihenentwicklung entsprechend zu ergänzen. Eine auf diese Weise vervollständigte Reihe läßt sich in der Art der Gleichung (3) niederschreiben

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_kX_k + \dots + b_nX_n + b_{12}X_1X_2 + \dots + b_{k-1,k}X_{k-1}X_k + \dots + b_{kk}X_k^2 + \dots + b_{nn}X_n^2 \quad (3)$$

- 15 [0020] Für nähere Einzelheiten wird auf die EP-A-196 259 verwiesen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann also zur Durchführung des Teilschritts a) die in diesem Dokument beschriebene Methode eingesetzt werden. Dieses Dokument offenbart jedoch nicht, die erhaltene Korrelation dazu einzusetzen, die erfindungsgemäßen Teilschritte b) bis e) wiederholt durchzuführen.

- [0021] Der oder die Beschleuniger können ausgewählt sein aus den Substanzen, die für diesen Zweck im Stand der Technik bekannt sind. Beispielsweise kann die Phosphatierlösung einen oder mehrere der folgenden Beschleuniger enthalten, wie aus dem vorstehend zitierten Dokument DE-A-101 18 552 bekannt ist:

- 0,3 bis 4 g/l Chlorationen,  
0,01 bis 0,2 g/l, Nitritionen,  
25 0,05 bis 2 g/l, m-Nitrobenzolsulfonationen,  
0,05 bis 2 g/l, m-Nitrobenzoationen,  
0,05 bis 2 g/l, p-Nitrophenol,  
0,005 bis 0,15 g/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
0,1 bis 10 g/l, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
30 0,1 bis 10 g/l, eines reduzierenden Zuckers  
0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids, vorzugsweise N-Methymorpholin,  
0,5 bis 5 g/l, einer organischen Nitroverbindung  
ausgewählt aus Nitroguanidin, Nitroarginin und Methyl-, Ethyl- oder Propylestern hiervon und aus Nitrofurfurylidendiacetat.

- 35 [0022] Im Verlauf des Phosphatierprozesses werden Wasserstoffionen in der Phosphatierlösung an der Metalloberfläche zu Wasserstoffatomen reduziert, wobei Metallatome der Metalloberfläche oxidiert werden und als Ionen entweder in die Phosphatschicht eingebaut oder in die Phosphatierlösung abgegeben werden. Der entstehende Wasserstoff polarisiert die Metalloberfläche in einer Weise, daß die weitere chemische Reaktion der Phosphatierlösung mit der Metalloberfläche behindert wird. Werden die Wasserstoffatome nicht kurz nach ihrer Bildung durch eine chemische Reaktion verbraucht,  
40 entstehen an der Metalloberfläche Wasserstoffblasen, die den Phosphatierprozeß zusätzlich behindern. Substanzen, die mit dem atomaren Wasserstoff an der Metalloberfläche reagieren können bzw. die bei der Reaktion der Phosphatierlösung mit der Metalloberfläche anstelle der Wasserstoffionen reduziert werden, werden als "Beschleuniger" bezeichnet. Beispiele sind in der vorstehenden Zusammenstellung enthalten.

- [0023] Sofern die Beschleuniger hinreichend starke Oxidationsmittel darstellen, können sie zweiwertige Eisenionen, die bei der Phosphatierung von Stahloberflächen entstehen, zur dreiwertigen Stufe oxidieren. Diese fallen als Eisen(III)phosphat aus der Phosphatierlösung aus und werden als Phosphatierschlamm aus der Phosphatierlösung entfernt. Auch bei der Phosphatierung von galvanisiertem Stahl gehen Fe(II)-Ionen in Lösung, da an Schnittkanten das eisenhaltige Grundmaterial bloßliegt. Demnach lassen sich die Beschleuniger in solche einteilen, die die Bildung von elementarem Wasserstoff an der Metalloberfläche verhindern, jedoch nicht zweiwertige Eisenionen zu dreiwertigen oxidieren  
50 können, und solche, die auch die zweite Fähigkeit aufweisen. Ein Beispiel für die erste Gruppe ist Hydroxylamin. Dieses kann als solches, in Form von Salzen oder als Verbindung in die Phosphatierlösung eingebracht werden, die unter den Bedingungen der Phosphatierlösung Hydroxylamin abspaltet. Beispiele für solche Verbindungen sind Acetaldehydoxim und Acetoxim (WO 96/16204). Zur zweiten Gruppe der Beschleuniger gehören starke Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid sowie Verbindungen, die in der Phosphatierlösung Wasserstoffperoxid bilden. Beispiele für  
55 Peroxid-bildende Substanzen sind ionische Verbindungen wie beispielsweise Alkalimetall-Peroxide oder Moleküle oder Ionen, die eine Peroxo-Gruppe tragen, die im Phosphatierbad Wasserstoffperoxid bildet. Beispiele sind Perborate, anorganische Persäuren und deren Salze wie beispielsweise Peroxoschwefelsäure oder Peroxodischwefelsäure, sowie organische Persäuren und deren Salze.

- [0024] Je nach den chemischen Eigenschaften des Beschleunigers sind unterschiedliche Methoden bekannt, um die Konzentration des Beschleunigers manuell oder automatisch zu bestimmen. Häufig werden hierfür die Redox-Eigenschaften des Beschleunigers herangezogen. Nitrit wird beispielsweise zu elementarem Stickstoff reduziert, dessen Volumen gemessen wird. Oxidierende Beschleuniger wie Wasserstoffperoxid oder Substanzen mit Peroxo-Gruppen können manganometrisch bestimmt werden. Weiterhin ist die Bestimmung mit Redox-aktiven Elektroden oder mit speziellen Wasserstoffperoxid-Sensoren bekannt. Die letztere Meßmethode ist in DE-A-101 18 552 beschrieben. Dort wird auch  
65 beschrieben, daß man diese Sensortechnik auch verwenden kann, um andere Beschleuniger mittelbar zu bestimmen, falls diese mit Wasserstoffperoxid reagieren. Ein Beispiel hierfür ist Hydroxylamin. Eine weitere Bestimmungsmethode für Hydroxylamin besteht in der Titration mit Natronlauge in Gegenwart von Aceton. Hierbei bildet Hydroxylamin mit Aceton ein Oxim und die freigesetzte Säure wird durch die Säure-Base-Titration erfaßt. Weiterhin können Hydroxylamin

und Substanzen, die Hydroxylamin abspalten können, durch Redox-Reaktion mit Cerammoniumsulfat und Eisensulfat bestimmt werden.

[0025] Dabei können auch mehrere Beschleuniger gleichzeitig eingesetzt werden. Beispielsweise können als Co-Beschleuniger Nitrationen zusätzlich vorliegen. Wasserstoffperoxid als Beschleuniger kann beispielsweise mit Chlorationen kombiniert werden. Oder man setzt beispielsweise Hydroxylamin zusammen mit Nitrobenzolsulfonationen ein. In solchen Fällen wählt man einen "Hauptbeschleuniger" aus, der das Phosphatierergebnis am stärksten beeinflusst, und führt mit diesem als "ausgewähltem" Beschleuniger das erfindungsgemäße Verfahren durch. Wenn also vorstehend sowie in Anspruch 1 von einem "(ausgewählten) Beschleuniger" die Rede ist, so bedeutet dies entweder den einzigen Beschleuniger in der Phosphatierlösung oder den auszuwählenden Hauptbeschleuniger. Enthält die Phosphatierlösung mehrere Beschleuniger, wählt man als "ausgewählten Beschleuniger" vorzugsweise denjenigen aus, der am schnellsten verbraucht wird oder sich am schnellsten zersetzt. 5 10

[0026] In der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge ist es prinzipiell gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Teilschritte b) und c) durchführt. Bedeutsam ist lediglich, daß man die Teilschritte b) und c) in einem engen zeitlichen Zusammenhang, beispielsweise innerhalb einer halben Stunde durchführt. Die Teilschritte b) und c) können auch gleichzeitig durchgeführt werden. Notwendig ist lediglich, daß zu Beginn des Teilschritts d) die Ergebnisse der Teilschritte b) und c) vorliegen. Dabei kann im Teilschritt c) der mindestens eine weitere für den Phosphatierprozeß charakteristische Parameter durch eine chemische oder physikalische Messung bestimmt werden. Der weitere Parameter kann jedoch auch auf andere Weise manuell oder automatisch erfaßt und in das Steuersystem eingegeben werden. Beispielsweise kann der weitere Parameter das Material der Metalloberfläche sein, die phosphatiert werden soll. Diese Information kann beispielsweise von dem Bedienungspersonal der Anlage, in der das erfindungsgemäße Verfahren abläuft, erfaßt und für den Teilschritt d) verwendet oder in das Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren eingegeben werden. 15 20

[0027] Für den Teilschritt d) muß vorgegeben werden, was als Ergebnis der Phosphatierung erwünscht ist. Selbstverständlich kann diese Vorgabe im weiteren Ablauf der Verfahrensabfolge b) bis e) verändert werden.

[0028] Da der Beschleuniger im Verlauf der Phosphatierung verbraucht wird, ist es zu erwarten, daß der im Teilschritt d) errechnete Sollwert für den Beschleuniger größer sein wird als der im Teilschritt b) bestimmte Wert. Sofern dies der Fall ist, wird im Teilschritt e) manuell oder automatisch eine Dosiereinrichtung aktiviert, die eine solche Menge an (ausgewähltem) Beschleuniger in das Phosphatierbad zugibt, daß der im Teilschritt d) errechnete Sollwert innerhalb eines Toleranzwertes erreicht wird, der von der Art der Dosiereinrichtung abhängt. Zusammen mit dem (gegebenenfalls ausgewählten) Beschleuniger können weitere Komponenten in das Phosphatierbad gegeben werden, beispielsweise ein oder mehrere Co-Beschleuniger. 25 30

[0029] Sollte der im Teilschritt d) errechnete Sollwert für den Gehalt an (ausgewähltem) Beschleuniger ausnahmsweise kleiner sein als der im Teilschritt b) bestimmte, könnte man durch chemische Reaktion den Beschleunigergehalt bewußt verringern. Hierzu müßte man eine zu errechnende Menge einer Substanz in die Phosphatierlösung zugeben, die den Beschleuniger durch chemische Reaktion abbaut. In der Praxis dürfte es jedoch ausreichend sein, ohne eine Veränderung des Beschleunigergehalts mit der Phosphatierung so lange fortzufahren, bis durch Verbrauch und Ausschleppung der Beschleunigergehalt den Sollwert erreicht oder unterschreitet. 35

[0030] Teilschritt c) sieht vor, daß man manuell oder programmgesteuert mindestens einen weiteren (dies heißt, außer dem Beschleuniger bzw. dem ausgewählten Beschleuniger) für den Phosphatierprozeß charakteristischen Parameter erfaßt oder bestimmt. Zu diesen Parametern gehören beispielsweise physikalische und chemische Eigenschaften der Phosphatierlösung sowie die Art ihrer Anwendung. Beispielsweise kann die Phosphatierlösung eine Temperatur im Bereich von 30 bis 65°C aufweisen. Die Metalloberfläche kann mit der Phosphatierlösung für eine Zeitdauer im Bereich von 30 bis 300 Sekunden in Kontakt gebracht werden. Temperatur der Phosphatierlösung sowie Kontaktzeit mit der Metalloberfläche stellen für den Phosphatierprozeß charakteristische Parameter dar. 40

[0031] Weiterhin gehören zu den für den Phosphatierprozeß charakteristischen Parametern die Konzentrationen weiterer fakultativer Bestandteile der Phosphatierlösung. Beispielsweise kann die Phosphatierlösung zusätzlich einen oder mehrere Bestandteile ausgewählt aus 45

2 bis 200 mg/l, Kupferionen,  
0,05 bis 3 g/l, Manganionen,  
0,02 bis 3 g/l, Nickelionen,  
0,02 bis 1 g/l, freie Fluoridionen,  
0,1 bis 2 g/l, Fluorokomplex-Anionen der Elemente Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon,  
0,001 bis 3 g/l, organische Polymere, die Stickstoff und/oder Sauerstoffatome enthalten,  
0,1 bis 10 g/l Nitrationen

55

enthalten. Diese Komponenten sind als Bestandteile von Phosphatierlösungen im Stand der Technik bekannt.

[0032] Zu den für den Phosphatierprozeß charakteristischen Parametern gehört weiterhin die Art, wie die Metalloberfläche mit der Phosphatierlösung in Kontakt gebracht wird. Beispielsweise kann die Metalloberfläche in die Phosphatierlösung eingetaucht werden (Tauchverfahren) oder mit der Phosphatierlösung überspült werden (Flutverfahren). Dabei zeigt die Praxis, daß das Phosphatierergebnis von der Geschwindigkeit abhängt, mit der sich die Phosphatierlösung relativ zur Metalloberfläche bewegt. Bei Tauch- oder Flutverfahren liegt diese Geschwindigkeit im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 20 m/sec. Bei Flutverfahren kann die Geschwindigkeit durch die Menge der Phosphatierlösung beeinflusst werden, die man pro Zeiteinheit über die Metalloberfläche spült. Bei Tauchverfahren wird die Geschwindigkeit der Phosphatierlösung relativ zur Metalloberfläche in der Regel durch Umpumpen der Phosphatierlösung oder durch Rühren eingestellt. Einen weiteren, allerdings geringeren Beitrag leistet die Bewegung der Metalloberfläche relativ zum Behälter, in dem sich die Phosphatierlösung befindet, die durch die Transporteinrichtung für die Metalloberfläche bedingt ist. 60 65

[0033] Als Alternative zu oder in Ergänzung zu Tauch- oder Flutverfahren ist es in der Technik gebräuchlich, die Phosphatierlösung durch Düsen auf die Metalloberfläche aufzuspritzen (Spritzverfahren). In diesem Fall ist der Druck, mit

dem die Phosphatierlösung durch die Düsen gepumpt wird, ein Parameter, der das Phosphatierungsergebnis beeinflusst. Die Phosphatierlösung wird im Falle eines Spritzverfahrens mit einem Druck im Bereich von etwa 0,4 bis etwa 1,2 bar auf die Metalloberfläche aufgespritzt.

[0034] Die vorstehend aufgeführten physikalischen und chemischen Bedingungen des Phosphatierungsprozesses stellen

- 5 Beispiele für weitere für den Phosphatierungsprozeß charakteristische Parameter dar, die gemäß Teilschritt c) erfaßt oder bestimmt werden. Ein weiterer für den Phosphatierungsprozeß charakteristischer Parameter ist die chemische Natur der Metalloberfläche bzw. das gleichzeitige Auftreten unterschiedlicher Metalloberflächen mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften. Beispielsweise wird das Phosphatierungsergebnis davon abhängen, ob die Metalloberfläche Stahl, elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren verzinkter oder legierungsverzinkter Stahl, aluminierter oder legierungsaluminierter Stahl oder Aluminium oder Magnesium oder jeweils deren Legierungen darstellen. Im Falle von Legierungen spielt die chemische Zusammensetzung eine Rolle. Auch bei unlegiertem Stahl kann das Phosphatierungsergebnis von der genauen chemischen Zusammensetzung der Stahloberfläche abhängen, die außer Eisenatome beispielsweise Kohlenstoffatome enthält. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ermittelt man in Teilschritt a) eine Korrelation zwischen dem Ergebnis der Phosphatierung, dem Gehalt des (ausgewählten) Beschleunigers und der chemischen Natur der Metalloberfläche bzw. der Materialmischung der Metalloberflächen. Sofern diese Korrelation bereits bekannt ist, kann sie direkt für die weiteren Verfahrensschritte eingesetzt werden. Im Teilschritt c) gibt man in das Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren die Informationen über die chemische Natur der Metalloberfläche bzw. den Materialmix ein, so daß der aus Teilschritt a) bekannte Zusammenhang zwischen Beschleunigergehalt, Phosphatierungsergebnis und chemischer Natur der Metalloberfläche im Teilschritt d) verwendet werden kann, um einen Sollwert für den Beschleunigergehalt zu ermitteln. Diese Eingabe in das Steuersystem kann manuell erfolgen, wenn im Laufe des Verfahrens die chemische Natur der Metalloberfläche bzw. die Materialmischung verändert wird. Die chemische Natur der Metalloberfläche kann jedoch auch automatisch durch ein geeignetes Meßverfahren erfaßt werden, beispielsweise mit Hilfe einer Röntgenfluoreszenzmessung. Information über die chemische Natur der Metalloberfläche kann den zu phosphatierenden Teilen jedoch auch in maschinenlesbarer Form mitgegeben werden, beispielsweise durch einen Strichcode oder einen sonstigen optischen oder einen magnetischen Informationsträger. Im Teilschritt c) wird diese Information automatisch gelesen.

- [0035] Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein weiterer für die Phosphatierung charakteristischer Parameter der Erwartungswert für die Gesamtgröße der Metalloberfläche, die zwischen dem gerade erfolgten Teilschritt b) und der nächsten vorgesehenen (z. B. zeitgesteuerten) Ausführung des Teilschritts b) mit der Phosphatierlösung in Kontakt gebracht werden wird. Bei einer mit konstanter Auslastung betriebenen Phosphatieranlage ist dieser Parameter im wesentlichen konstant, so daß er üblicherweise im Verlaufe des erfindungsgemäßen Verfahrens keine Rolle spielt. Dies ändert sich jedoch bei einer Prozeßunterbrechung, beispielsweise bei Anlagenstillstand. Bei einem tatsächlichen oder geplanten Anlagenstillstand gibt man dem Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren die Information, daß keine oder eine sehr geringe Metalloberfläche zwischen zwei Teilschritten b) mit der Phosphatierlösung in Kontakt gebracht werden wird. In diesem Falle kann der Sollwert für den Beschleuniger verringert oder auf Null gesetzt werden. Dann wird so lange kein Beschleuniger in das Phosphatierbad nachdosiert, bis man dem Steuersystem die Information gibt, daß wieder Metalloberfläche mit der Phosphatierlösung in Kontakt gebracht werden wird. Der Sollwert für den Beschleuniger wird dann automatisch wieder erhöht, so daß je nach aktuellem Beschleunigergehalt erforderlichenfalls Beschleuniger nachdosiert wird. Diese Betriebsweise eines Phosphatierbads ist wirtschaftlicher als die in der Regel derzeit durchgeführte Verfahrensweise, bei der man den Beschleuniger auf einem vorgegebenen Wert hält, unabhängig davon, ob kurzfristig Metalloberfläche mit der Phosphatierlösung in Kontakt gebracht werden wird oder nicht. Man hält also im Stand der Technik üblicherweise ein Phosphatierbad stets betriebsbereit. Da sich viele Beschleuniger, insbesondere Wasserstoffperoxid und seine Derivate, auch ohne Kontakt mit einer zu phosphatierenden Metalloberfläche zersetzen, erfolgt eine kostenträchtige Nachdosierung, obwohl kurzfristig keine Metalloberfläche zu phosphatieren ist. Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich hiervon dadurch, daß der Sollwert für den Beschleunigergehalt verringert wird, wenn keine zu phosphatierenden Metalloberflächen erwartet werden, und wieder erhöht wird, wenn zu phosphatierende Metalloberfläche zu erwarten ist. Das Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren kann dann in Teilschritten d) und e) automatisch entscheiden, ob Beschleuniger zudosiert werden soll oder nicht. Hierdurch werden die Kosten für eine unnötige Dosierung von Beschleuniger eingespart, das Phosphatierbad jedoch automatisch wieder in betriebsfähigen Zustand gesetzt, wenn dies erforderlich wird.

- [0036] Einige weitere für die Phosphatierung charakteristische Parameter, aus denen man im Teilschritt d) den Sollwert für den Gehalt an Beschleuniger errechnen kann, wurden weiter oben bereits aufgeführt. Diese Ausführungen lassen sich dadurch zusammenfassen und ergänzen, daß der mindestens eine weitere für die Phosphatierung charakteristische Parameter ausgewählt ist aus:

- 55 dem Material oder der Materialmischung der Metalloberfläche,  
dem Erwartungswert für die Gesamtgröße der Metalloberfläche, die zwischen dem gerade erfolgten Teilschritt b) und der nächsten vorgesehenen Ausführung des Teilschritts b) mit der Phosphatierlösung in Kontakt gebracht werden wird,  
dem pH-Wert der Phosphatierlösung,  
der Temperatur der Phosphatierlösung,  
60 der Geschwindigkeit, mit der sich die Phosphatierlösung bei einem Tauch- oder Flutverfahren relativ zur Metalloberfläche bewegt,  
dem Druck, mit dem die Phosphatierlösung im Falle eines Spritzverfahrens auf die Phosphatierlösung aufgespritzt wird,  
der Zeitdauer, für die die Phosphatierlösung mit der Metalloberfläche in Kontakt ist,  
dem Gehalt der Phosphatierlösung an freier Säure,  
65 dem Gehalt der Phosphatierlösung an Gesamtsäure,  
dem Gehalt der Phosphatierlösung an Phosphationen,  
dem Gehalt der Phosphatierlösung an Zinkionen,  
dem Gehalt der Phosphatierlösung an einem oder mehreren der zusätzlichen Bestandteile gemäß Anspruch 4,



dem Gehalt der Phosphatierlösung an einem oder mehreren anderen Beschleunigern als dem im Teilschritt b) bestimmten Beschleuniger.

[0037] Im Verlaufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Teilschritte b) bis e) in regelmäßiger oder unregelmäßiger Abfolge oder aufgrund besonderer Ereignisse gestartet und durchgeführt. Im einfachsten Falle wird die Abfolge der Teilschritte b) bis e) durch eine manuelle Anforderung gestartet und läuft danach programmgesteuert automatisch ab. Dabei kann die Anforderung für den Start dieser Teilschritte lokal, also am Ort der Phosphatieranlage, oder von einem entfernten Ort aus erfolgen. Auf diese Weise ist es möglich, daß Bedienungs- oder Kontrollpersonal, das sich entweder am Ort der Phosphatieranlage oder an einem entfernten Ort befindet, den Phosphatierprozeß durch Anpassen des Beschleunigergehalts steuert.

[0038] Für einen Routinebetrieb sieht man vorzugsweise vor, daß die Teilschritte b) bis e) nach Ablauf einer vorgegebenen Zeitspanne nach der zuletzt durchgeführten Verfahrensabfolge automatisch gestartet werden. Dabei kann eine vorgegebene Zeitspanne, die beispielsweise im Bereich zwischen 1 Minute und 8 Stunden liegen kann, in das Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren eingegeben werden. Die Teilschritte b) bis e) laufen dann nach Ablauf des vorgegebenen Zeitintervalls automatisch ab. Jedoch kann auch eine variable Zeitspanne zwischen 2 Verfahrensfolgen b) bis e) vorgesehen werden, die von dem Ausmaß der Änderung der verwendeten Parameter abhängen kann. Beispielsweise kann vorgesehen werden, daß die Abfolge der Teilschritte b) bis e) nach einer festen Zeitspanne, beispielsweise nach einer Stunde jeweils neu gestartet wird, wenn sich der Sollwert für den Beschleuniger innerhalb einer vorzugebenden Schwankungsbreite ändert. Wird eine stärkere Änderung des Sollwerts ermittelt, kann vorgesehen werden, die Zeitspanne bis zum nächsten Start der Verfahrensfolge b) bis e) zu verkürzen. Verringert sich die Änderung der Sollwerte zwischen zwei Bestimmungen wieder, kann das Zeitintervall wieder verlängert werden.

[0039] In weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht man vor, daß man manuell oder automatisch mindestens ein Ergebnis der Phosphatierung feststellt und bei einer Abweichung von einem zuvor festgelegten erwünschten Phosphatiererergebnis (innerhalb eines vorzugebenden Toleranzbereichs) manuell oder automatisch die Teilschritte b) bis e) startet. Das Kontrollpersonal der Anlage kann also entscheiden, je nach festgestelltem Phosphatiererergebnis die Verfahrensabfolge b) bis e) durch eine manuelle Anforderung zu starten. Alternativ hierzu kann im Rahmen einer automatischen Steuerung und Kontrolle des Phosphatierprozesses ein Ergebnis der Phosphatierung automatisch festgestellt werden, wobei dann, wenn das Phosphatiererergebnis von einem vorher festgelegten erwünschten Ergebnis abweicht, die Teilschritte b) bis e) automatisch gestartet werden. Dies hat zur Folge, daß bei einem Abweichen des Phosphatiererergebnisses von einem zuvor festgelegten Sollwert automatisch der Sollwert für den Beschleuniger überprüft und der Beschleunigergehalt gegebenenfalls angepaßt wird. Hierdurch können Abweichungen ohne menschliches Eingreifen korrigiert und die Produktionssicherheit erhöht werden.

[0040] Als Ergebnis der Phosphatierung, das für die Korrelation im Teilschritt a) herangezogen werden kann, kann man eines oder mehrere der folgenden Merkmale wählen:

die Farbe der Metalloberfläche nach Kontakt mit der Phosphatierlösung,  
 die Gleichmäßigkeit der Phosphatschicht,  
 das Schichtgewicht der Phosphatschicht,  
 die chemische Zusammensetzung der Phosphatschicht,  
 die mittlere Kristallgröße oder die Kristallgrößenverteilung in der Phosphatschicht,  
 die Gestalt der Kristalle in der Phosphatschicht,  
 die elektrische Impedanz der Phosphatschicht,  
 die Stromkurve bei einer kathodischen Polarisationsmessung an der Phosphatschicht,  
 die Dicke einer unter vorgegebenen Abscheidungsbedingungen auf die phosphatierte Metalloberfläche abgeschiedenen Schicht eines kathodischen Elektrotauchlacks,  
 das Verhalten der mit einem Lack überzogenen Phosphatschicht bei einem Lackhaftungs- und/oder Korrosionsschutztest,  
 das elektrische Verlustpotential des Substrats in der Phosphatierlösung.

[0041] Diese Merkmale erfordern teilweise eine menschliche Beurteilung, teilweise können sie auch automatisch bestimmt werden. Beispielsweise kann die Farbe der Metalloberfläche photometrisch bestimmt werden. Die Gleichmäßigkeit der Phosphatschicht kann beispielsweise über eine Bildanalyse ermittelt werden, die in WO 00/22574 näher beschrieben ist. Das Schichtgewicht der Phosphatschicht wird laborchemisch durch Ablösen der Schicht und Differenzwägung bestimmt. Im Stand der Technik sind jedoch auch Methoden bekannt, das Schichtgewicht beschädigungsfrei mit Infrarotmessung zu ermitteln (EP 466 226). Die chemische Zusammensetzung der Phosphatschicht, insbesondere der Gehalt an Phosphat bzw. Phosphor sowie an den schichtbildenden Kationen kann zerstörungsfrei durch eine Röntgenfluoreszenzmessung ermittelt werden. Die mittlere Kristallgröße oder die Kristallgrößenverteilung in der Phosphatschicht oder die Gestalt der Kristalle in der Phosphatschicht können durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ermittelt werden. Messungen der elektrischen Impedanz oder Aufnahme der Stromkurve bei einer kathodischen Polarisation sind als elektrochemische Schnellmessungen für die Korrosionsschutzwirkung bekannt (z. B. DE-A-195 00 562). Für die Messung der Dicke einer abgeschiedenen Schicht eines kathodischen Elektrotauchlacks stehen geeignete Meßköpfe zur Verfügung. Lackhaftungs- und Korrosionsschutztests werden vom Phosphatierfachmann routinemäßig ausgeführt. Hierfür stehen DIN-Normen sowie firmenspezifische Normen einzelner Automobilhersteller zur Verfügung.

[0042] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zusätzlich die Trübung oder der Schlammgehalt der Phosphatierlösung bestimmt. Dies kann beispielsweise durch eine optische Trübungsmessung erfolgen. Prinzipiell ist eine Schlammbildung im Phosphatierbad unerwünscht. Sie läßt sich jedoch in der Praxis nicht verhindern, da unter anderem bei der Zugabe von Ergänzungslösungen in das Phosphatierbad lokale Übersättigungen auftreten, die zur Schlammbildung führen. Um bei einem zur Schlammbildung neigenden Phosphatierbad eine solche lokale Über-



sättigung möglichst zu vermeiden, gibt man im erfindungsgemäßen Verfahren im Teilschritt e) den (ausgewählten) Beschleuniger vorzugsweise um so langsamer in das Phosphatierbad, je größer die Trübung oder der Schlammgehalt des Phosphatierbads sind. Hierdurch wird die weitere Schlammbildung aufgrund der Zudosierung des Beschleunigers möglichst gering gehalten.

5

## Beispiel

[0043] Bleche aus automobilüblichem kaltgewalztem Stahl (CRS) wurden nach nachstehendem Verfahrensgang behandelt:

10

1. Alkalische Entfettung (Ridoline® 1559, Henkel KGaA), 2% in Wasser, 60°C, 5 Minuten (tauchen)
2. Spülen mit Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute, Tauchen
3. Aktivieren mit einer titanphosphathaltigen Aktiviersuspension (Fixodine® C 9112, Henkel KGaA), 1 g/l., Raumtemperatur, 1 Minute, Tauchen
4. Phosphatieren mit einer handelsüblichen Phosphatierlösung (Granodine® 952, Henkel KGaA) nachstehender Zusammensetzung, 2 Minuten, Spritzen mit 0,4 bar

15

## Zusammensetzung Granodine® 952

20

Zn: 1,1 g/l  
 Ni: 0,8 g/l,  
 Mn: 0,6 g/l,  
 Freie Säure: 0,6 Punkte  
 Gesamtsäure: 18 Punkte  
 Beschleuniger:  $H_2O_2$  variiert zwischen 25 und 100 ppm  
 Temperatur: variiert zwischen 51 und 56°C

25

[0044] Die freie Säure wird bestimmt, indem man eine 10 ml Badprobe mit Wasser auf 50 ml verdünnt und mit 0,1 n Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 3,8 titriert. Der Verbrauch in ml Natronlauge gibt die Punktzahl der freien Säure an. Entsprechend wird die Gesamtsäure bestimmt, indem man die Badprobe bis zu einem pH-Wert von 8,5 titriert.

30

## Auswertung

[0045] Die phosphatierten, nachgespülten und getrockneten Bleche wurden optisch nach der Farbe der Beschichtung beurteilt. Eine Gelbfärbung weist auf eine Passivierung der Oberfläche mit ungenügender Phosphatierung hin. Eine gute Phosphatierung zeigt sich in einer gräulichen Farbe der Bleche. Die nachstehende Tabelle gibt an, welcher Mindestgehalt an  $H_2O_2$  bei der gewählten Temperatur erforderlich ist, damit anstelle einer Gelbfärbung eine Graufärbung auftritt.

40

Temperatur °C	minimale $H_2O_2$ -Konzentration für Graufärbung (ppm)
51	90
52,1	60
52,9	45
54,0	36
54,9	30
56,0	25

50

[0046] Hieraus ergibt sich die Bestimmungsgleichung für den minimalen Gehalt  $C_0$  an  $H_2O_2$ , um Graufärbung zu erreichen:

$$C_0 = 180/(T-49) \text{ mit } 51 \leq T \leq 56$$

60

wobei  
 $C_0$  in ppm  $H_2O_2$  und  
 T in °C ausgedrückt sind.

[0047] Mit dieser Beziehung kann die Minimalkonzentration = Sollwert für  $H_2O_2$  je nach Temperatur berechnet werden, die zu einer Graufärbung führt. Ein Programmablauf zur temperaturabhängigen Steuerung der  $H_2O_2$  Konzentration in dem vorstehend beschriebenen Phosphatierbad kann beispielsweise folgendermaßen gestaltet werden. Dabei kann die

65

Temperatur mit einem Thermoelement, die aktuelle  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration mit einer Messelektrode gemessen werden.

10	Ermittle derzeitige $\text{H}_2\text{O}_2$ Konzentration C	
20	ermittle derzeitige Temperatur	
30	wenn derzeitige Temperatur zwischen 51 und 56°C, gehe nach 40, sonst gehe nach 80	5
40	Berechne Sollwert $C_0$ für $\text{H}_2\text{O}_2$ bei der derzeitigen Temperatur gemäß ermittelter Gleichung ( $C_0 = 180/(T-49)$ )	
50	wenn $C < C_0$ , gib $\text{H}_2\text{O}_2$ in das Phosphatierbad (Dosiermenge ja nach Badvolumen vorzugeben, beispielsweise 5 mg pro Liter Badlösung), sonst gehe nach 60	
60	warte 5 Minuten	10
70	gehe nach 10	
80	wenn derzeitige Temperatur größer als 56°C, setze $C_0 = 25,7$ (wie für eine Temperatur von 56°C), sonst gehe nach 100	
90	gehe nach 50	
100	setze $C_0 = 90$ (wie für eine Temperatur von 51°C)	15
110	gehe nach 50	

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen aus einem Material oder mehreren Materialien ausgewählt aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl oder von Aluminium oder Magnesium oder jeweils deren Legierungen, die zu mindestens 50 Atom-% aus Aluminium oder Magnesium bestehen, wobei man zum Abscheiden einer Phosphatschicht die Metalloberflächen mit einer sauren wässrigen Phosphatierlösung in Kontakt bringt, die 0,3 bis 10 g/l, Zinkionen, 5 bis 100 g/l, Phosphationen, berechnet als $\text{PO}_4^{3-}$ , sowie einen oder mehrere Beschleuniger enthält, <b>dadurch gekennzeichnet</b> , daß man	20
a) eine Korrelation zwischen dem Ergebnis der Phosphatierung, dem Gehalt des Beschleunigers oder, bei Anwesenheit mehrere Beschleuniger, eines ausgewählten Beschleunigers, und mindestens einem weiteren für den Phosphatierprozeß charakteristischen Parameter ermittelt oder vorgibt,	
b) manuell oder programmgesteuert den Gehalt an (ausgewähltem) Beschleuniger bestimmt,	30
c) manuell oder programmgesteuert den mindestens einen weiteren für den Phosphatierprozeß charakteristischen Parameter erfasst oder bestimmt,	
d) aus der im Teilschritt a) ermittelten oder vorgegebenen Korrelation und anhand des im Teilschritt c) erfassten oder bestimmten mindestens einen weiteren für den Phosphatierprozeß charakteristischen Parameters einen Sollwert für den Gehalt des (ausgewählten) Beschleunigers errechnet, der zu einem zuvor festgelegten erwünschten Phosphatierungsergebnis führt, und	35
e) für den Fall, daß der im Teilschritt d) errechnete Sollwert für den Gehalt an (ausgewähltem) Beschleuniger größer ist als der im Teilschritt b) bestimmte Wert durch Aktivieren einer Dosiereinrichtung eine solche Menge an (ausgewähltem) Beschleuniger in das Phosphatierbad zugibt, daß der im Teilschritt d) errechnete Sollwert des (ausgewählten) Beschleunigers eingestellt wird.	40
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung einen oder mehrere Beschleuniger ausgewählt aus	
0,3 bis 4 g/l, Chlorationen,	
0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen,	45
0,05 bis 2 g/l, m-Nitrobenzolsulfonationen,	
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,	
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,	
0,005 bis 0,15 g/l, Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,	
0,1 bis 10 g/l, Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,	50
0,1 bis 10 g/l eines reduzierenden Zuckers	
0,05 bis 4 g/l eines organischen N-Oxids, vorzugsweise N-Methymorpholin,	
0,5 bis 5 g/l einer organischen Nitroverbindung	
ausgewählt aus Nitroguanidin, Nitroarginin und Methyl-, Ethyl-oder Propylestern hiervon und aus Nitrofurfurylidendiäacetat	55
enthält.	
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung eine Temperatur im Bereich von 30 bis 65°C aufweist und daß die Metalloberfläche mit der Phosphatierlösung für eine Zeitdauer im Bereich von 30 bis 300 Sekunden in Kontakt gebracht wird.	60
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierung zusätzlich einen oder mehrer Bestandteile ausgewählt aus	
2 bis 200 mg/l, Kupferionen,	
0,05 bis 3 g/l Manganionen,	65
0,02 bis 3 g/l, Nickelionen,	
0,02 bis 1 g/l, freie Fluoridionen,	
0,1 bis 2 g/l Fluorokomplex-Anionen der Elemente Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon,	

0,001 bis 3 g/l, organische Polymere, die Stickstoff und/oder Sauerstoffatome enthalten,  
0,1 bis 10 g/l, Nitrationen

enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Phosphatierlösung bei einem Tauch- oder Flutverfahren mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 20 Meter pro Sekunde relativ zu der Metalloberfläche bewegt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung im Falle eines Spritzverfahrens mit einem Druck im Bereich von 0,4 bis 1,2 bar auf die Metalloberfläche aufgespritzt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 3,8 einen Gehalt an freier Säure im Bereich von 0 bis 2, 5 Punkten und einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 15 bis 30 Punkten aufweist,

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine weitere für die Phosphatierung charakteristische Parameter ausgewählt ist aus:

dem Material oder der Materialmischung der Metalloberfläche,  
dem Erwartungswert für die Gesamtgröße der Metalloberfläche, die zwischen dem gerade erfolgten Teilschritt b) und der nächsten vorgesehenen Ausführung des Teilschritts b) mit der Phosphatierlösung in Kontakt gebracht werden wird,

dem pH-Wert der Phosphatierlösung,

der Temperatur der Phosphatierlösung,

der Geschwindigkeit, mit der sich die Phosphatierlösung bei einem Tauch- oder Flutverfahren relativ zur Metalloberfläche bewegt,

dem Druck, mit dem die Phosphatierlösung im Falle eines Spritzverfahrens auf die Phosphatierlösung aufgespritzt wird,

der Zeitdauer, für die die Phosphatierlösung mit der Metalloberfläche in Kontakt ist,

dem Gehalt der Phosphatierlösung an freier Säure,

dem Gehalt der Phosphatierlösung an Gesamtsäure,

dem Gehalt der Phosphatierlösung an Phosphationen,

dem Gehalt der Phosphatierlösung an Zinkionen,

dem Gehalt der Phosphatierlösung an einem oder mehreren der zusätzlichen Bestandteile gemäß Anspruch 4,

dem Gehalt der Phosphatierlösung an einem oder mehreren anderen Beschleunigern als dem im Teilschritt b) bestimmten Beschleuniger.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Start der Abfolge der Teilschritte b) bis e) durch eine manuell gegebene Anforderung erfolgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Start der Abfolge der Teilschritte b) bis e) nach Ablauf einer vorgegebenen Zeitspanne nach dem zuletzt durchgeführten Teilschritt b) automatisch erfolgt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man manuell oder automatisch mindestens ein Ergebnis der Phosphatierung feststellt und bei einer Abweichung von einem zuvor festgelegten erwünschten Phosphatierungsergebnis manuell oder automatisch die Teilschritte b) bis e) startet.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Ergebnis der Phosphatierung eines oder mehrere der folgenden Merkmale festgestellt wird:

die Farbe der Metalloberfläche nach Kontakt mit der Phosphatierlösung,

die Gleichmäßigkeit der Phosphatschicht,

das Schichtgewicht der Phosphatschicht,

die chemische Zusammensetzung der Phosphatschicht,

die mittlere Kristallgröße oder die Kristallgrößenverteilung in der Phosphatschicht,

die Gestalt der Kristalle in der Phosphatschicht,

die elektrische Impedanz der Phosphatschicht,

die Stromkurve bei einer kathodischen Polarisationsmessung an der Phosphatschicht,

die Dicke einer unter vorgegebenen Abscheidungsbedingungen auf die phosphatierte Metalloberfläche abgeschiedenen Schicht eines kathodischen Elektrotauchlacks,

das Verhalten der mit einem Lack überzogenen Phosphatschicht bei einem Lackhaftungs- und/oder Korrosionsschutztest,

das elektrische Verlustpotential des Substrats in der Phosphatierlösung.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich die Trübung oder den Schlammgehalt der Phosphatierlösung bestimmt und im Teilschritt e) den (ausgewählten) Beschleuniger umso langsamer in das Phosphatierbad dosiert, je größer die Trübung oder der Schlammgehalt sind.